

**ABSTRACTS**

(11)Publication number : 60-54916

(43)Date of publication of application : March 29, 1985

---

(51)Int.Cl.

C01F 7/02

---

(21)Application number : 58-164669 (71)Applicant : BANDO HISANORI

(22)Date of filing : September 6, (72)Inventor : BANDO HISANORI et al.  
1983

---

**(54) TITLE:**

**HEXAGONAL FLAKE  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARTICLE AND MANUFACTURE THEREOF**

**(57) ABSTRACT:**

The present invention relates to a hexagonal flake  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle and a method for producing the same.

Claim 1: A hexagonal flake  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle comprising 5-15 in a ratio of particle size to thickness.

Claim 2: A method for producing a hexagonal flake  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle comprising the steps of: mixing a carbonate of an alkaline metal with an aluminum sulfate in a ratio of 1:2-5, reacting them in the presence of water to produce a mixture of an amorphous alumina fine particle and a sulfate of the alkaline metal, and then heating the mixture at 800-1300 °C.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-54916

⑥ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 01 F 7/02識別記号 庁内整理番号  
7508-4G

④ 公開 昭和60年(1985)3月29日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑬ 発明の名称 六角薄板状  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子及びその製造法

⑭ 特 願 昭58-164669

⑮ 出 願 昭58(1983)9月6日

特許法第30条第1項適用 昭和58年3月10日 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第47春季年会講演予稿集I」により発表。

⑯ 発 明 者 坂 東 尚 周 大津市向陽町8の15  
 ⑯ 発 明 者 西 田 明 生 枚方市東香里元町10-29  
 ⑯ 発 明 者 池 田 靖 訓 京都府綴喜郡田辺町薪小欠30  
 ⑯ 発 明 者 高 田 利 夫 京都市左京区北白川西瀬の内町1  
 ⑰ 出 願 人 阪 東 尚 周 大津市向陽町8の15  
 ⑱ 代 理 人 弁理士 井田 完二

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

六角薄板状  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子及びその製造法

## 2. 特許請求の範囲

① 粒径/厚さの比が5~15である六角薄板状  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子② 硫酸アルミニウム1モルに対してアルカリ金属の炭酸塩を2~3モルの割合で混合し、水分を含んだ状態で反応させることにより非晶質アルミナ微粒子とアルカリ金属の硫酸塩との混合物を製造し、次にこの混合物を800~1500℃で加熱処理することを特徴とする、六角薄板状  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、六角薄板状  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子に関するものであり、その目的とするところは、粒径/厚さの比が大きな六角薄板状  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を提供するにある。

本発明の他の目的は、優れた透光性と優れた耐熱衝撃性を有する配向性酸化アルミニウム焼結体の出発原料となる六角薄板状  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を提供するにある。

更に本発明の他の目的は、磁気テープに塗布されている耐磨耗材の出発原料となる六角薄板状  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を提供するにある。

板状の  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子及びその製造法は公知である。

例えば水酸化アルミニウムに酸化作用剤としてハロゲン化物例えば  $\text{AlF}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{AlF}_6$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{HF}$  などを用いて煅焼した場合、粒径3~20  $\mu\text{m}$  の板状  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  が得られる。

また、アルミン酸ソーダ液に水酸化アルミニウムの種結晶を加えて加水分解することにより六角板状の  $\text{Al}(\text{OH})_3$  が得られ、次に、この  $\text{Al}(\text{OH})_3$  を煅焼することにより平均粒径6  $\mu\text{m}$  の六角板状  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  が得られる(特開昭51-30209参照)。

また、硫酸アルミニウムの飽和水溶液に濃アン

モニア水を等量加え水熱処理を行なうことにより平均粒径  $3 \mu\text{m}$  の六角板状  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  が得られる(特開昭51-30209 参照)。

しかし、上記方法によつて得られる六角板状の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子は粒径が大きくしかも厚さが厚い結晶であり、粒径/厚さの比は、およそ4前後と小さいために充分に板状結晶としての異方性を生かしきれない。

本発明に係る六角薄板状の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  は上記板状粒子に比べて粒径/厚さの比が5~15と大きく充分に異方性の大きい結晶である。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  は六方晶系に属する結晶であるため、その物理的性質及び機械的性質は異方性を有する。例えば屈折率は一軸異方性を持ち複屈折を示し、その値は1.7690と1.7605である。熱伝導率はC軸に平行方向では  $600 \times 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$  でありC軸に直角方向では  $550 \times 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$  である。線膨張係数はC軸に平行方向では  $6.7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  であり、C軸に直角方向では  $5.0 \times 10^{-6} /$

(b)

より耐摩耗性が異なっている。このため通常の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子をテープに塗布した場合には、種々の結晶面が磁気ヘッドと接しているために、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の磨耗度が異なり、磁気テープや磁気ヘッドに面荒れが生じてしまう。

従つて磁気テープには、結晶面がそろつているという以外に、粒径/厚さの比が大きく、更に粒径が小さいという性状を備えた板状の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子が要求されるが、従来の製法では、粒径においても満足 of いく板状の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子が得られ難く、大きな粒径の故に磁性粉中への分散が不充分となつて平滑な磁気テープの製造が困難であつた。

本発明者は、以上の状況下にあつて、粒径/厚さの比が大きな六角薄板状  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子及びその製法を見い出すとともに、当該製法が、簡単な条件設定によつて、小さな粒径の六角薄板状  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の製法ともなりうることを見出し、更に各目的物の板状面が全て(001)面であること等

(b)

てである。

従つて通常の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末を焼結させたアルミナ焼結体は単結晶に比べて透光性が劣り熱衝撃に対して弱いという欠点がある。

配向性アルミナ焼結体は特定の結晶面が整列しているため、単結晶に近い特性を持ち透光性に優れ耐熱衝撃性に優れるという長所がある。しかも単結晶の製造に比べて大巾に安く製造することができる。

この配向性アルミナ焼結体を得るには出発原料に板状又は針状の粒子が用いられているが、従来の製法では、粒径/厚さの比の大きな目的物を提供し難いばかりか、小さな粒径で且つ、厚さの薄い目的物を提供することも困難であり、このために、例えば下記する如く磁気テープ業界の要望に充分に応えきれない面があつた。

即ち、磁気テープにはテープの磨耗を防ぐために  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子が塗布してある。ところで、結晶は結晶面により原子配列が異なるため結晶面に

(d)

の確認を経て本発明に到達したものである。

~~即ち本発明は、特許請求の範囲の記載する如くに係るものである。~~

以下詳細に説明する。

上記の通常の発明方法における第一の特徴は硫酸アルミニウムとアルカリ金属の炭酸塩との混合物を加熱処理することにある。

周知の通り硫酸アルミニウムを単独で加熱する場合に約800℃より徐々に熱分解が始まり約850℃以上で急激に熱分解して100~200Å程度の微細な  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子の集合体が生成する。さらに加熱すると1200℃以上で0.1~0.5  $\mu\text{m}$  程度の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子の集合体得られる。

ところが硫酸アルミニウムとアルカリ金属の炭酸塩とを混合し反応させると非晶質アルミナ微粒子とアルカリ金属の硫酸塩との混合物となる。次にこの混合物を加熱すると500℃以上で非晶質アルミナ微粒子は結晶化して元の形状をほぼ保留した  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  微粒子になる。さらに加熱すると

(d)

800℃以上で溶解したアルカリ金属の硫酸塩中で $\eta$ - $Al_2O_3$ 微粒子が溶解-析出反応を起こし六角薄板状の $\alpha$ - $Al_2O_3$ 粒子が生成する。

上記の通り本発明方法における第二の特徴は、硫酸アルミニウムとアルカリ金属の炭酸塩とを混合し反応させることにより非晶質アルミナ微粒子を製造することにある。

本発明に係る六角薄板状の $\alpha$ - $Al_2O_3$ は溶解したアルカリ金属の硫酸塩中で $\eta$ - $Al_2O_3$ 微粒子が溶解-析出反応を起こして得られるが、この反応では $\eta$ - $Al_2O_3$ 粒子の粒径が、生成する六角薄板状の $\alpha$ - $Al_2O_3$ の形状に大きな影響を与える。すなわち本発明方法において、粒径100Å以下の非晶質アルミナ微粒子を結晶化させ、粒径100Å以下の $\eta$ - $Al_2O_3$ 微粒子を生成させた場合には、目的とする六角薄板状の $\alpha$ - $Al_2O_3$ 粒子の平均粒径は0.5~3.0 $\mu m$ となり、粒径100Å以上の $\eta$ - $Al_2O_3$ 粒子を生成させた場合には、目的とする六角板状の $\alpha$ - $Al_2O_3$ 粒子は大型化し平均粒径は3 $\mu m$ 以

(7)

在してくる。  
非晶質アルミナ微粒子とアルカリ金属の硫酸塩との混合物の加熱処理温度は800~1300℃の範囲から選ぶべきである。

尚、800℃より低い温度では $\eta$ - $Al_2O_3$ が $\alpha$ - $Al_2O_3$ に転移せず、一方1300℃を越えると粒径/厚さの比が小さくなり目的とする六角薄板状の $\alpha$ - $Al_2O_3$ 粒子は得られ難くなる。

加熱処理時間は10分から10時間以内である。加熱温度を高くした場合には処理時間を短くし、低くした場合には長くすることが望ましいことは当然である。

次に前記混合物を所定の温度で加熱処理を施すと目的とする六角薄板状の $\alpha$ - $Al_2O_3$ 粒子とアルカリ金属の硫酸塩との塊状物が得られる。この塊状物を水中に浸しアルカリ金属の硫酸塩を溶解させ、充分水洗後、ろ過すれば目的とする六角薄板状の $\alpha$ - $Al_2O_3$ 粒子が得られる。

以下に本発明の実施例を示し具体的に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。

(8)

上になる。

本発明方法を具体的に説明すれば次の通りである。

硫酸アルミニウムとアルカリ金属の炭酸塩との混合は充分に行ない可及的に均一な混合状態にしなければならない。

尚、混合が不十分な場合には、目的とする六角薄板状の $\alpha$ - $Al_2O_3$ 粒子以外に板状の $\alpha$ - $Al_2O_3$ 粒子が重なり合い集合した粒子が混在してくることになる。

硫酸アルミニウムとアルカリ金属の炭酸塩との混合割合は、硫酸アルミニウム1モルに対してアルカリ金属の炭酸塩を2~3モルの範囲で選ぶべきであり、通常最も好ましい範囲は2.5~3モルである。

尚、2モルより少ない場合は目的とする六角薄板状の $\alpha$ - $Al_2O_3$ 粒子以外に板状の $\alpha$ - $Al_2O_3$ 粒子が重なり合い集合した粒子が混在してくることになり、また3モルを越えると $\beta$ -アルミナが混

(9)

#### 実施例 1

硫酸アルミニウムの18水塩1モルに $Na_2CO_3$ 3モルを加え攪拌機で30分間混合した。得られた混合物を粉末X線回折、透過型電子顕微鏡(以下TEMと略す)により調べたところ、粒径60Åの非晶質アルミナと $Na_2SO_4$ 、 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ が生成していた。(第1図に上記混合物の粉末X線回折図を、第2図に上記非晶アルミナのTEM写真を示す)

次に上記混合物を高純度アルミナ容器に入れ、これをシリコニット電気炉中で1000℃で1時間加熱した後、室温に急冷して塊状物を得た。

上記塊状物を水中で充分洗浄した後、ろ過し、60℃の乾燥器中で12時間乾燥して、白色の粒子粉末を得た。

ここに得られた粒子粉末は、粉末X線回折の結果、第3図に示すように $\alpha$ - $Al_2O_3$ の回折線のみであつた。また、この粒子を電子顕微鏡で観察したところ、第4図に示すように平均粒径1.70 $\mu m$ 、

(10)

平均厚さ  $0.18 \mu\text{m}$ 、粒径/厚さの比は  $9.44$  であり、形状は六角薄板状であつた。

#### 実施例 2

硫酸アルミニウムの 18 水塩 1 モルに  $\text{K}_2\text{CO}_3$  2.5 モルを加え攪拌機で 30 分間混合して混合物を得た。

次に上記混合物を高純度アルミナ容器に入れ、これをシリコニット電気炉中で  $1000^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱後、室温まで徐冷して塊状物を得た。

上記塊状物を実施例 1 と同様に洗浄、口過乾燥して、白色の粒子粉末を得た。

ここに得られた粒子粉末は、粉末 X 線回折の結果、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の回折線のみであつた。また、この粒子は TEM、SEM で観察したところ、平均粒径  $1.80 \mu\text{m}$ 、平均厚さ  $0.19 \mu\text{m}$ 、粒径/厚さの比は  $9.47$  であり、形状は六角薄板状であつた。

#### 実施例 3

硫酸アルミニウムの 18 水塩 1 モルに  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  3 モルを加え攪拌機で 30 分間混合し、混合物をシリコニット電気炉中で  $700^\circ\text{C}$  で 20 分間加熱後、室

温まで急冷して塊状物を得た。

上記塊状物を実施例 1 と同様に洗浄、口過乾燥して、白色の粒子粉末を得た。

ここに得られた粒子粉末は、X 線回折と TEM で調べた結果、粒径  $60 \text{ \AA}$  の  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  微粒子であつた。

上記粒径  $60 \text{ \AA}$  の  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  微粒子 1 モルに  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  3 モルを加え攪拌機で 30 分間混合し、混合物をシリコニット電気炉中で  $1000^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱後、室温まで急冷して塊状物を得た。

上記塊状物を実施例 1 と同様に洗浄、口過、乾燥して、白色の粒子粉末を得た。

ここに得られた粒子粉末は、X 線回折と TEM で調べた結果、平均粒径  $1.70 \mu\text{m}$ 、平均厚さ  $0.18 \mu\text{m}$ 、粒径/厚さの比が  $9.44$  である六角薄板状の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  であつた。

#### 実施例 4

硫酸アルミニウムの 18 水塩をシリコニット電気炉中で  $950^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱後、室温まで急冷し

00

て白色の粒子粉末を得た。

ここに得られた粒子粉末は、X 線回折と TEM で調べた結果、粒径  $120 \text{ \AA}$  の  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子であつた。

上記粒径  $120 \text{ \AA}$  の  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子 1 モルに  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  3 モルを加え攪拌機で 30 分間混合し、混合物をシリコニット電気炉中で  $1000^\circ\text{C}$  で 1 時間加熱後、室温まで急冷して塊状物を得た。

上記塊状物を実施例 1 と同様に洗浄、口過、乾燥して、白色の粒子粉末を得た。

ここに得られた粒子粉末は、X 線回折と TEM で調べた結果、平均粒径  $0.1 \mu\text{m}$ 、平均厚さ  $0.6 \mu\text{m}$ 、粒径/厚さの比が  $13.5$  である六角薄板状の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子であつた。

以上から明らかな如く、本発明は、粒径/厚さの比において、従来みられなかつた六角薄板状  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子を提供するものであつて、従来の六角薄板状  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子と同様の分野への、より有利な利用が期待されるものである。特に、本発

00

00

明方法に、非晶質アルミナ微粒子を  $100 \text{ \AA}$  以下に調製する条件を適用して得られる六角薄板状  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子は、粒径/厚さの比  $5 \sim 15$ 、平均粒径  $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 、平均厚さ  $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$  と、従来全くみられない新規な物質として、磁気テープ用材料等への有利な利用が期待される。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、非晶質アルミナと  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  の混合物の粉末 X 線回折図、第 2 図は、非晶質アルミナの透過型電子顕微鏡写真、第 3 図は、本発明の六角薄板状  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粒子の粉末 X 線回折図、第 4 図 (a) は、同透過型電子顕微鏡写真、第 4 図 (b) は同走査型電子顕微鏡写真である。

特許出願人

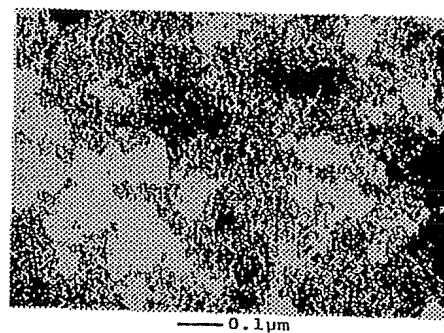
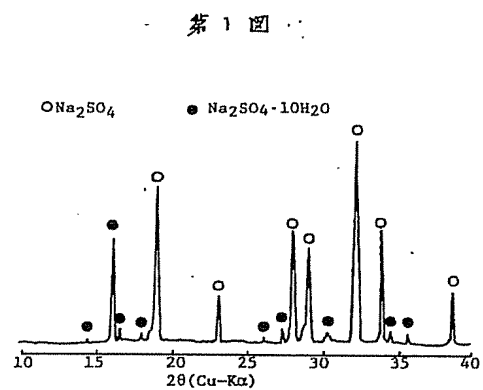
坂 東 尚 周

代 理 人

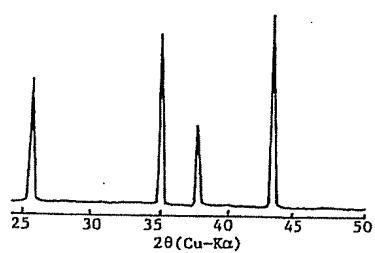
(6420) 弁理士 井 田 完 二

00

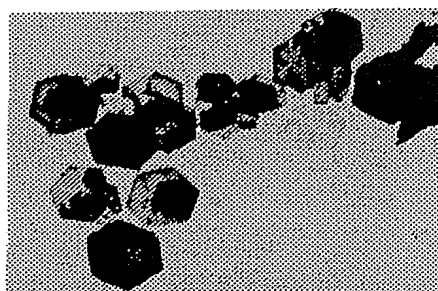
第 2 図



第 3 図



第 4 図 a



第 4 図 b

